

УДК 666.3/.7

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КЕРАМИКИ ИЗ ЛИТИЙЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2019 г. В. В. Смирнов¹, *, С. М. Баринов¹, С. В. Смирнов¹, А. И. Крылов¹, О. С. Антонова¹, М. А. Гольдберг¹, Т. О. Оболкина¹, А. А. Коновалов¹, А. В. Леонов²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334 Москва, Ленинский пр., 49

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1
*e-mail: smirnov2007@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2018 г.

После доработки 14.02.2019 г.

Принята к публикации 18.02.2019 г.

Изучено влияние введения катионов лития на фазовый состав, параметры кристаллической решетки и размеры областей когерентного рассеяния гидроксиапатита в зависимости от температуры термообработки (900, 1200 и 1400°C). Показано, что катионы лития способствуют переходу апатита в литийзамещенные формы трикальцийфосфата при высоких степенях замещения (20 мол. %) при температуре термообработки 1200 и 1400°C. При степенях замещения 1, 5 и 10 мол. % введение лития не приводит к дестабилизации структуры апатита даже при температуре 1400°C.

Ключевые слова: биокерамика, гидроксиапатит, фазовый состав, параметры кристаллической решетки

DOI: 10.1134/S0002337X19070182

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит (ГА , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) является одним из наиболее перспективных соединений для использования в регенеративно-восстановительной хирургии для замещения поврежденных участков костной ткани. Это связано с близостью ГА к минеральному составу естественной костной ткани. ГА-материалы предназначены в основном для создания прочных нерезорбируемых имплантатов, которые должны обладать высокими механическими свойствами [1]. Актуальными являются исследования, направленные на разработку ГА-материалов с регулируемым свойствами, например за счет модификации ионами металлов [2, 3]. Перспективным является создание литийзамещенных форм (Li-ГА). Это связано с влиянием лития на биологические свойства ГА: он повышает скорость остеогенной дифференцировки мезенхимальных стволовых клеток [4]; ускоряет деградацию ГА благодаря активации клеток, участвующих в процессе ремоделирования костной ткани [5]; активирует β -катенин (сигнальный медиатор), что способствует заживлению переломов [6]. Введение лития способствует спеканию ГА-керамики и, как следствие, увеличению прочности керамических материалов на основе ГА, обусловленному уменьшением пористости образцов.

Исследования свойств апатитов, содержащих ионы лития, ограничены, особенно в области влияния катионов лития на параметры кристаллической решетки и устойчивость фазового состава при термообработке ГА-материалов в широком температурном диапазоне. Например, проведены исследования фазового состава и структуры керамики до 1250°C при содержании лития менее 1% [7], показавшие, что при 1050°C происходит трансформация ГА в β -трикальцийфосфат (β -ТКФ), а при 1250°C образуется в основном α -ТКФ. Исследования при большей степени замещения (10 и 20 ат. %) [8] выявили полный переход ГА в $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$ при термической обработке при 900°C. Исследования по получению Li-ГА (0, 1, 5, 10, 20, 40% оксида лития) описаны в [9]. Определены фазовый состав и параметры кристаллической решетки. Однако температура термообработки была невысокой, лишь 100°C, что не позволило выявить влияние лития на фазовый состав, термическую стабильность и параметры кристаллической решетки материалов с высокой степенью закристаллизованности.

В настоящей работе исследовано влияние степени замещения ионов кальция на катионы лития в количестве 0, 1, 5, 10 и 20 мол. % на изменение параметров кристаллической решетки и фазового состава в зависимости от температуры термообра-

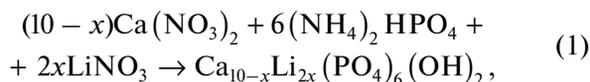
Таблица 1. Состав материалов

Обозначение	Степень замещения, мол. %	Расчетная формула соединения
0Li-ГА	0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1Li-ГА	1	$\text{Ca}_{9,9}\text{Li}_{0,2}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
5Li-ГА	5	$\text{Ca}_{9,5}\text{Li}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
10Li-ГА	10	$\text{Ca}_9\text{Li}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
20Li-ГА	20	$\text{Ca}_8\text{Li}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

ботки 900, 1200 и 1400°C. Выбор температур обусловлен особенностями технологии ГА-керамики, которую получают спеканием при температурах 1200–1300°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчетные составы синтезируемых соединений приведены в табл. 1. Синтез проводили методом осаждения из водных растворов. Для этого в раствор, содержащий нитраты кальция и лития, при перемешивании добавляли растворы гидрофосфата аммония. Осаждение проводили при pH 9.3–9.7. Содержание компонентов рассчитывали в соответствии с реакцией



где $x = 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$.

После синтеза осадок подвергали старению в течение 21 сут для увеличения степени закристаллизованности апатитовой фазы [10]. Затем проводили операцию фильтрования. Полученные порошки прокачивали при 900, 1200 и 1400°C.

Материалы исследовали методом рентгенографического анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000) с использованием базы данных JCPDS PCPDFWIN. Для расчета параметров элементарной ячейки использовался метод Ритвельда с привлечением программы FullProf Suite. Проводили Фурье-ИК-спектроскопию (Termonicolet Avatar 330FT-IR). Анализ пористости образцов выполняли с использованием гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-95. Для этого образцы размером $30 \times 4 \times 4$ мм прессовали в стальной пресс-форме при удельном давлении 100 МПа и термообработывали в диапазоне температур 900–1400°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В материалах 0 Li-ГА после термообработки при 900°C образуется одна фаза – ГА. При дальнейшем подъеме температуры до 1200°C наблюдается образование небольшого количества β-ТКФ. Эти результаты согласуются с данными работы [11], где показано, что ГА частично переходит в

β-ТКФ после термообработки в диапазоне 900–1200°C. Дальнейший подъем температуры до 1400°C приводит к формированию до 30% α-ТКФ. Для всех замещенных форм Li-ГА после термообработки при 900°C присутствует одна фаза – апатитовая (рис. 1), при этом содержание лития не влияет на степень кристалличности (интенсивность пиков на дифрактограммах). После термообработки при 1200°C для образцов с замещением 5–10 мол. % выявлено образование небольшого количества β-ТКФ (рис. 2). При этом с увеличением количества лития интенсивность пиков на дифрактограммах снижается, что связано с уменьшением степени закристаллизованности основной фазы. Для материалов 20Li-ГА происходит резкое изменение состава – апатит частично распадается на две фазы: β-ТКФ (20%) и литий-кальциевый фосфат LiCaPO_4 (ЛКФ). После термообработки при 1400°C образуется литийзамещенная форма $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$ (Li-ТКФ) начиная с состава 5Li-ГА (в количестве 15%) (рис. 3). Дальнейшее увеличение содержания лития приводит к повышению количества Li-ТКФ и снижению содержания ГА (табл. 2). При этом содержание α-ТКФ снижается с 27% (0Li-ГА) до 3% (1Li-ГА) и равно нулю для материалов с большим содержанием лития (5Li-ГА, 10Li-ГА, 20Li-ГА). Определение Li-ТКФ (JCPDS 45-550) для материалов 5Li-ГА, 10Li-ГА, 20Li-ГА затруднено из-за близости их рефлексов к β-ТКФ (JCPDS 9-169).

При этом было проведено подробное исследование основных пиков, которое показало, что рефлексы, принадлежащие Li-ТКФ, были смещены в сторону больших углов в среднем на 0.2° по сравнению с β-ТКФ. Это было интерпретировано в соответствии с картотекой JCPDS как образование нового соединения, содержащего литий, – $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$, т.к. известно, что при замещении катиона с большим радиусом (Ca^{2+}) на меньший (Li^+) происходит уменьшение параметров кристаллической решетки [12, 13].

Необходимо также отметить, что при термообработке при 1200°C кроме ГА наблюдается образование двух фаз: β-ТКФ (Ca_3PO_4) и ЛКФ (LiCaPO_4) с отношением $\text{Ca}/\text{Li} = 50/50$, а при температуре 1400°C кроме ГА образуется только

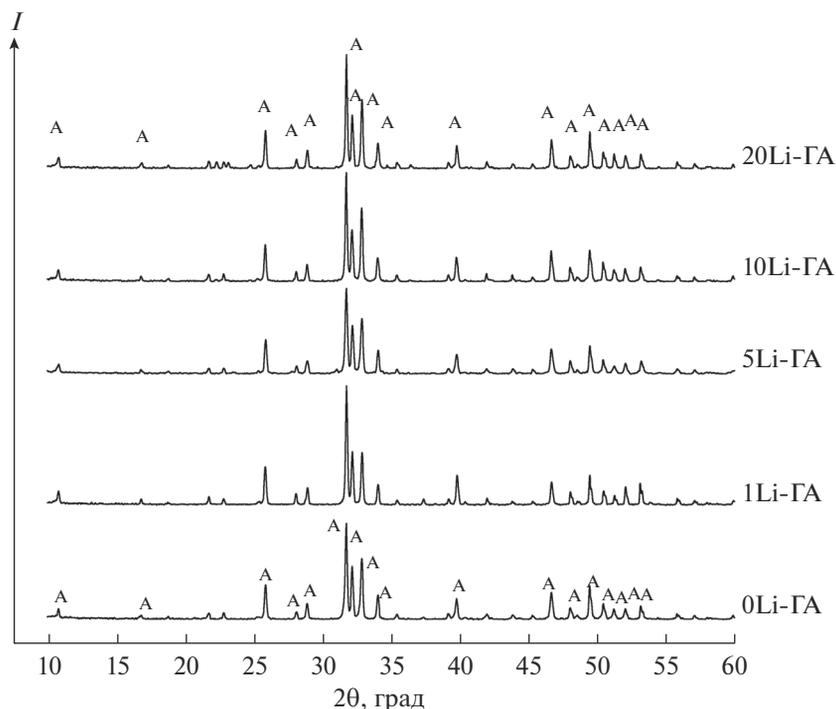


Рис. 1. Диффрактограммы порошков после термообработки при 900°C (А – ГА).

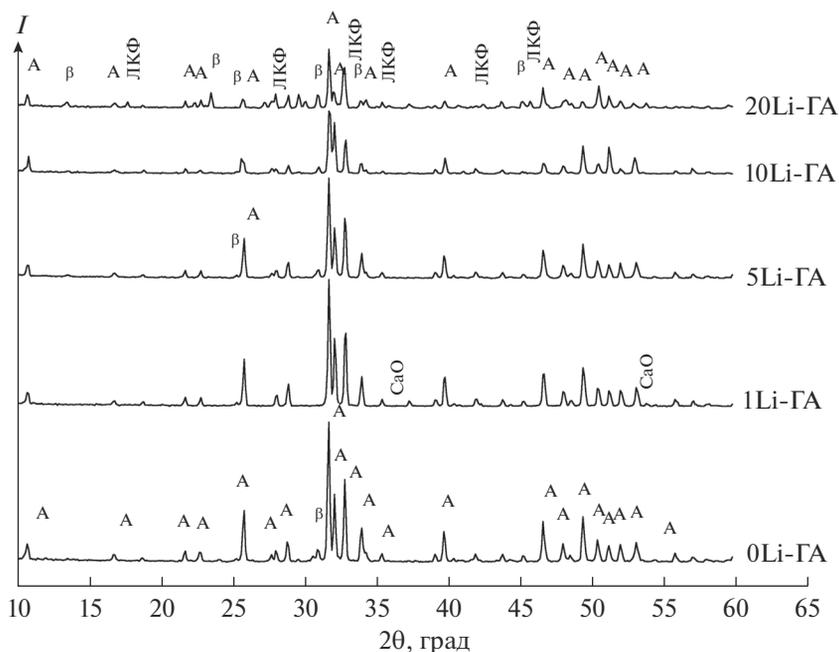


Рис. 2. Диффрактограммы порошков после термообработки при 1200°C (А – ГА, β – β-ТКФ, ЛКФ – LiCaPO₄).

одно соединение – Ca₁₀Li(PO₄)₇ с отношением Ca/Li = 10/1. Данный эффект можно объяснить перераспределением катионов лития между фазами. При низких температурах термообработки (1200°C) образуется смесь фаз с различным со-

держанием лития, что может являться следствием неоднородности распределения компонентов, заложенной на стадии синтеза материалов. При повышении температуры (1400°C) процессы диффузии протекают более активно, в результате

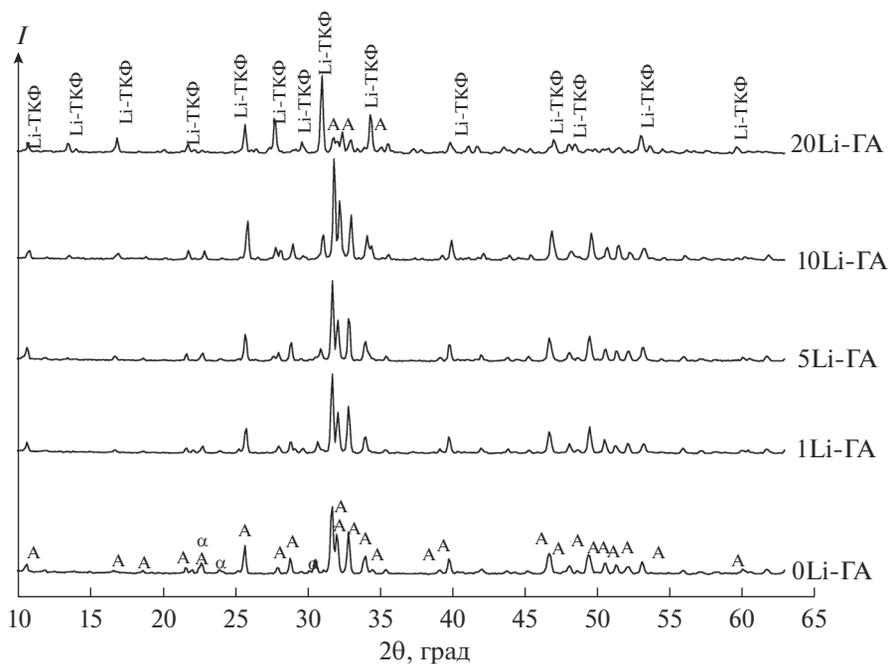


Рис. 3. Дифрактограммы порошков после термообработки при 1400°C (A – ГА, α – α -ТКФ, Li-ТКФ – $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$).

происходит перераспределение вводимого катиона между фазами и формирование одного литий-замещенного соединения с небольшим содержанием лития.

Кроме того, при высоких температурах для LiCaPO_4 наблюдается потеря лития [14], в результате могут образовываться соединения со структурой витлокита, к которым относится $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 2. Фазовый состав материалов

Образец	Фазовый состав	Количество, %		
		900°C	1200°C	1400°C
0Li-ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	90	73
	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—	27
	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	10	—
1Li-ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	100	97
	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—	3
5Li-ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	91	85
	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	9	—
	$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$	—	—	15
10Li-ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	90	78
	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	10	—
	$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$	—	—	22
20Li-ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	53	24
	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	20	—
	LiCaPO_4	—	27	—
	$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$	—	—	76

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки и размеры ОКР

Образец	$a, \text{Å}$ (± 0.002)	$c, \text{Å}$ (± 0.002)	ОКР, нм	$a, \text{Å}$ (± 0.002)	$c, \text{Å}$ (± 0.002)	ОКР, нм	$a, \text{Å}$ (± 0.002)	$c, \text{Å}$ (± 0.002)	ОКР, нм
	900°C			1200°C			1400°C		
0Li-ГА	9.420	6.886	58	9.423	6.884	121	9.427	6.910	111
1Li-ГА	9.424	6.889	58	9.414	6.881	123	9.423	6.887	83
5Li-ГА	9.427	6.879	51	9.419	6.882	117	9.417	6.892	109
10Li-ГА	9.425	6.881	59	9.407	6.893	91	9.383	6.869	71
20Li-ГА	9.425	6.881	59	Преобладает новая витлокитоподобная фаза			Преобладает новая витлокитоподобная фаза		

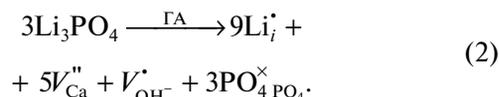
РФА выявил смещение пиков в сторону меньших значений 2θ для материала 1Li-ГА, термообработанного при на 900°C, по сравнению с чистым ГА. Это свидетельствует об увеличении параметров решетке (табл. 3). Данный эффект можно объяснить размещением катионов лития в междоузлиях с образованием твердого раствора внедрения и вакансий в катионной подрешетке. Это наиболее вероятно, учитывая существенно меньший радиус катиона Li по сравнению с катионом Ca ($\text{Ca}^{2+} - 1.04 \text{ Å}$, $\text{Li}^+ - 0.68 \text{ Å}$).

Необходимо также учитывать, что формирование ГА-структуры проходило постепенно в течение 21 сут старения в маточном растворе [10].

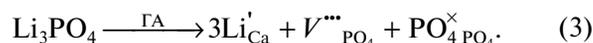
В процессе старения происходят реакции между компонентами с образованием промежуточных соединений с их последующим взаимодействием между собой и формированием структуры ГА. Известно, что фосфат лития Li_3PO_4 имеет низкую растворимость ($-\lg \text{PP} = 8.5$ [15]), поэтому в процессе реакции (1) сначала наиболее вероятно его осаждение, затем происходит формирование более растворимого осажденного гидроксипатита (ОГА) ($-\lg \text{PP} = \sim 5.5$ в щелочной среде, pH 8.0–8.5 [16]). В ходе дальнейшего выдерживания осадка в маточном растворе происходит его кристаллизация с прохождением реакции между ОГА и фосфатом лития с образованием более закристиализованных замещенных форм ГА по сравнению с исходным ОГА. Такое взаимодействие возможно, учитывая, что свежесоздаваемые порошки имеют высокую дисперсность и химическую активность. Это подтверждается исследованиями фазового состава порошковых материалов после их старения в маточном растворе (рис. 4), которые показали присутствие в ГА незначительного количества непрореагировавших до конца соединений – гидроксида кальция и фосфата лития. При этом образование фосфата лития наблюдалось в порошках с наибольшим содержанием замещающего катиона.

Таким образом, можно сделать вывод, что окончательное формирование структуры ГА и реакция

между компонентами проходят при последующих высокотемпературных обработках. С учетом вышесказанного можно записать реакцию дефектообразования при вхождении в междоузлия катионов лития с формированием твердого раствора внедрения и образованием катионных вакансий и вакансий в анионной подрешетке по ОН-группе

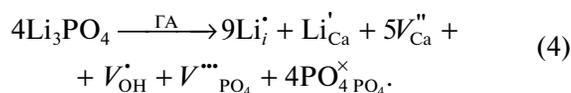


При дальнейшем увеличении количества ионов лития (5, 10 и 20 мол. %) параметры кристаллической решетки изменяются незначительно. Это можно объяснить проявлением другого механизма вхождения ионов лития в кристаллическую решетку ГА – формированием твердых растворов замещения с образованием вакансий по кислороду:



Приведенная реакция также обусловлена соотношением (кальций + литий)/фосфор, которое больше, чем кальций/фосфор в стехиометрическом ГА. При этом количество избыточного лития возрастает с увеличением его концентрации (табл. 1). Таким образом, образующийся избыток катионов лития встраивается в катионную подрешетку кальция с образованием вакансий в анионной подрешетке по PO_4 -группам.

Просуммировав уравнения реакций (1) и (2), получим реакцию образования твердых растворов для материалов с высокой (5–20 мол. %) концентрацией катионов лития (реакция (3)). При этом образуются вакансии как по катиону, так и по аниону



Таким образом, при низкой концентрации катионов лития происходит преимущественно образование твердых растворов внедрения и, как следствие, увеличение параметров кристаллической

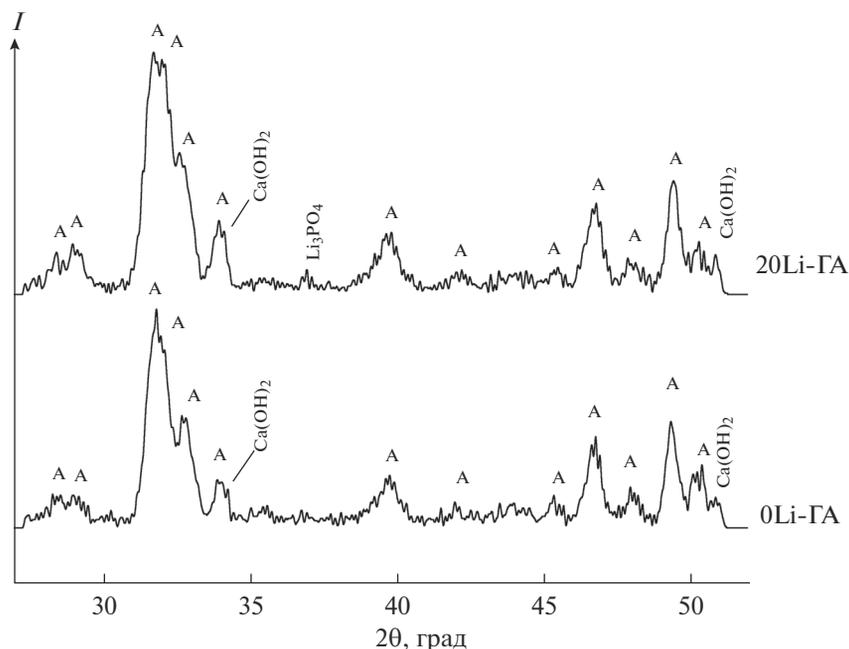


Рис. 4. Диффрактограммы порошков после старения в молочном растворе.

ской решетки. При увеличении содержания катионов лития в ГА происходит образование твердых растворов внедрения и замещения, параметры кристаллической решетки при этом практически не изменяются.

Для материалов со степенью замещения 1, 5 и 10 мол. %, термообработанных при 1200 и 1400°C, наблюдается тенденция к снижению параметра a кристаллической решетки. Параметр c изменяется незначительно — уменьшается или увеличивается. Как отмечается в работе [17], изменения параметров кристаллической решетки, когда один из параметров уменьшается, а второй может увеличиваться, типичны при образовании твердых растворов замещения. Для материалов со степенью замещения 20 мол. % начинает преимущественно образовываться литийсодержащий ТКФ. Это можно объяснить термической нестабильностью литийзамещенного ГА вследствие образования многочисленных дефектов структуры. Это наглядно проявляется для материала 20Li-GA (табл. 1), когда возрастающее количество вакансий, особенно по OH-группам, способствует переходу ГА в ТКФ (реакция (4)).

Данные ИК-спектроскопии показали, что образцы, термообработанные на 900°C, имели спектры, характерные для ГА, практически не отличающиеся друг от друга (рис. 5) [18]. Изменения в спектрах наблюдаются после термообработки образцов при более высокой температуре 1200°C. Для материалов со степенью замещения 1–5 мол. % сохраняются типичные колебания с характерными полосами поглощения для фосфат-групп (573, 600 и в

диапазоне 960–1188 см^{-1}) и OH-групп (631, 3571 см^{-1}) (рис. 6). При увеличении концентрации лития до 10 и 20 мол. % полоса 631 см^{-1} исчезает, а полоса при 3571 см^{-1} становится слабо выраженной. Это связано с потерей воды (OH-групп) в результате трансформации апатитовой фазы в ТКФ. После термообработки при 1400°C полоса при 631 см^{-1} отсутствует независимо от степени замещения. Для материалов с замещениями 1, 5 и 10 мол. % полоса поглощения при 3571 см^{-1} слабо выражена, в то время как для образцов с 0 и 20 мол. % лития она практически отсутствует (рис. 7). Это показывает, что катионы лития стабилизируют апатитовую фазу (способствуют сохранению гидроксильных групп в структуре апатита) при высоких температурах (1400°C) при степени замещения в диапазоне 1–10 мол. %. Эти выводы согласуются с данными РФА (табл. 2).

На размер ОКР замещенных форм ГА, прокаленных при 900°C, степень замещения не оказывает заметного влияния. Значения ОКР находятся в диапазоне 47–58 нм. При 1200°C для образцов с небольшим замещением (1 мол. %) наблюдается рост ОКР апатитовой фазы. Однако при больших концентрациях лития, как правило, происходит уменьшение размеров, что связано с образованием новых фаз. При термообработке при 1400°C можно наблюдать общую тенденцию к снижению значений ОКР по сравнению с таковыми для 0Li-GA. Объяснить данный эффект можно влиянием искажений кристаллической решетки. Известно, что снижение параметров кристаллической решетки приводит к уменьшению размера ОКР и, наоборот,

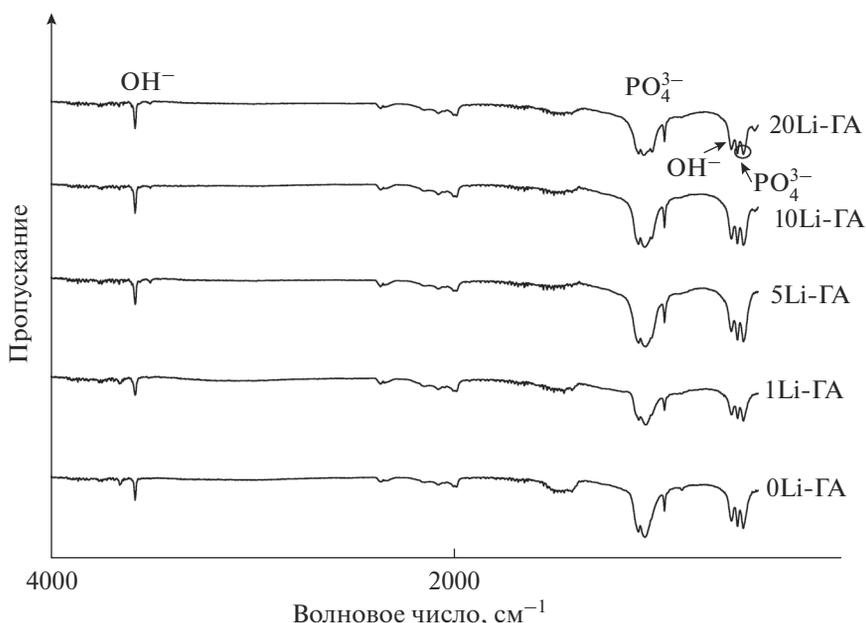


Рис. 5. ИК-спектры порошков после термообработки при 900°C.

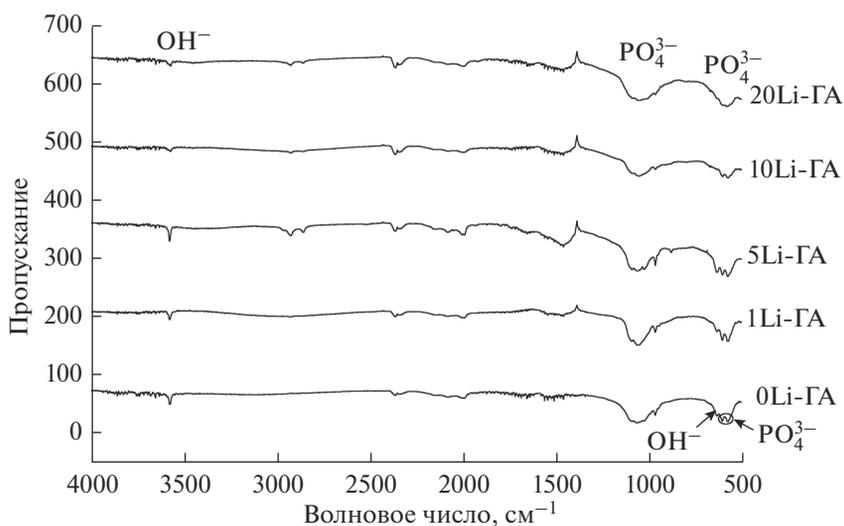


Рис. 6. ИК-спектры порошков после термообработки при 1200°C.

повышение — к росту ОКР [12, 17]. Подобные зависимости особенно наглядно прослеживаются для Li-замещенных форм при термообработке при 1400°C, когда наблюдается тенденция к уменьшению параметров кристаллической решетки и, соответственно, уменьшению размера ОКР по сравнению с ГА.

Уменьшение значений ОКР с увеличением температуры при переходе от 1200 к 1400°C можно объяснить образованием новых соединений, которые возникают в результате частичной трансформации исходных низкотемпературных фаз в новые высо-

котемпературные более термодинамически устойчивые фазы. В результате, вместо одной фазы (одного кристалла) образуется несколько, что приводит к снижению размера кристаллов.

Исследования образцов после спекания показали (табл. 4), что введение катионов лития способствует получению плотной керамики. При этом для образцов 5, 10 и 20Li-ГА достигается практически беспористое состояние уже при 1100°C (табл. 4). Снижение пористости керамики объясняется действием катионов лития, которые при внедрении в ГА образуют дефекты в кристал-

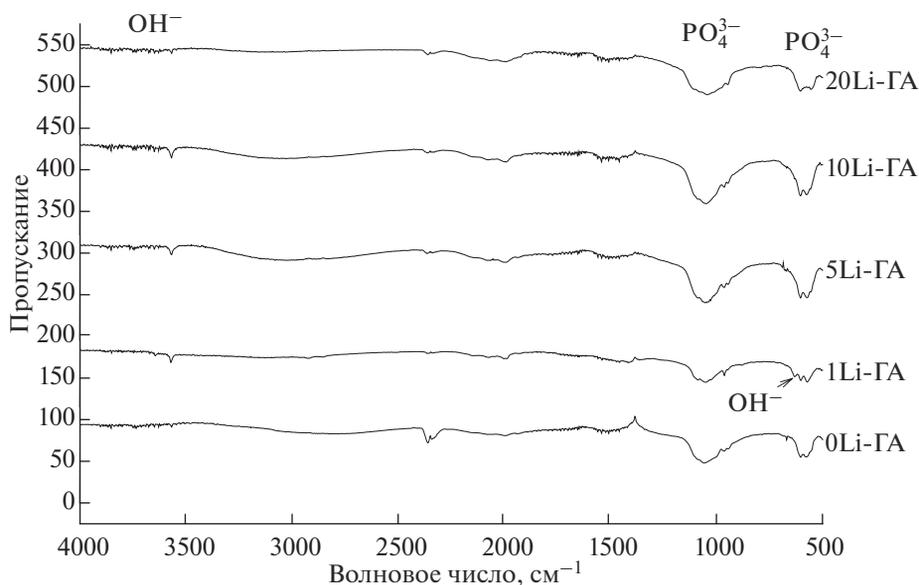


Рис. 7. ИК-спектры порошков после термообработки при 1400°C.

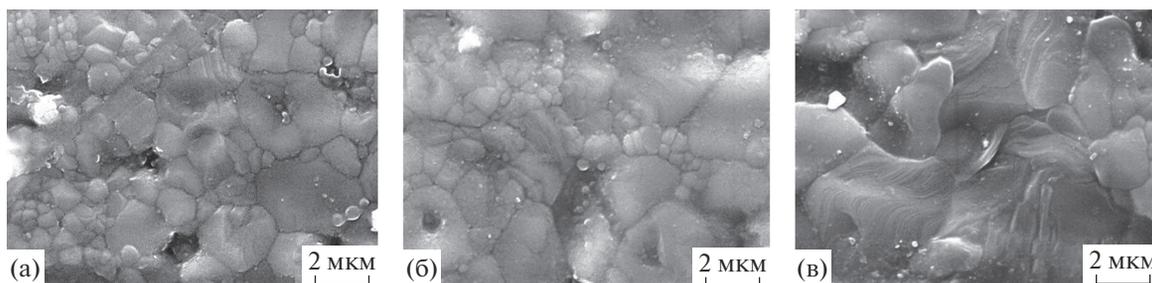


Рис. 8. Микроструктура спеченных керамических материалов с различным содержанием лития: а – 5Li-ГА, б – 10Li-ГА, в – 20Li-ГА.

лической решетке (реакции (2)–(4)) как по катиону, так и по аниону, что приводит к интенсификации процесса спекания по твердофазному механизму.

На рис. 8 показана микроструктура материалов, спеченных при 1100°C. Можно отметить рост зерен керамики с увеличением количества лития: для керамики 5Li-ГА размер зерен находится в

диапазоне от 0.4 до 4 мкм, для 10Li-ГА – от 0.8 до 4 мкм, для 20Li-ГА – от 2 до 5 мкм. При этом структура керамики с 20 мол. % лития характеризуется более плотным срастанием зерен между собой, что делает границы зерен плохо различимыми. Таким образом, допирование литием интенсифицирует не только процесс спекания, но и рост зерна при спекании ГА-керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и исследован широкий спектр литийзамещенных порошков номинального состава ГА, подвергнутых термообработке при 900, 1200, 1400°C. Выявлено влияние катионов лития на параметры кристаллической решетки и значения ОКР. Показано, что при температуре 1200 и 1400°C катионы лития способствуют частичному переходу апатита в литийзамещенные формы ТКФ, количество которых возрастает с увеличением степени замещения. При температуре

Таблица 4. Открытая пористость керамических образцов

Температура, °С	П, %				
	0Li-ГА	1Li-ГА	5Li-ГА	10Li-ГА	20Li-ГА
1000	55.0	53.3	50.7	20.3	8.8
1100	35.5	12.3	>0.1	>0.1	>0.1
1200	15.5	7.8	>0.1	>0.1	>0.1
1400	>0.1	>0.1	>0.1	>0.1	>0.1

1400°C катионы лития способствуют сохранению ОН-групп в апатитовой структуре при степени замещения 1, 5 и 10%.

Показано, что ионы лития, образуя в зависимости от степени замещения твердые растворы внедрения или/и замещения в ГА, интенсифицируют процесс спекания за счет образования вакансий по катиону и аниону, что позволяет получать плотные керамические материалы ГА уже при 1100°C. Полученные результаты следует учитывать при разработке технологии литийсодержащей ГА-керамики с регулируемыми свойствами, предназначенной для применения в реконструктивно-заместительной костной хирургии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11053 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М.* Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 1. С. 15–32.
2. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 206 с.
3. *Кубарев О.Л., Баринов С.М., Комлев В.С.* Распределение магния при синтезе бифазных фосфатов кальция // *Докл. РАН*. 2008. Т. 418. № 4. С. 497–499.
4. *Satija N.K., Sharma D., Afrin F., Tripathi R.P., Gangenahalli B.* High Throughput Transcriptome Profiling of Lithium Stimulated Human Mesenchymal Stem Cells Reveals Priming Towards Osteoblastic Lineage // *PLoS One*. 2013. V. 8. № 1. P. e55769.
5. *Wang Y., Yang X., Gu Z., Qin H., Li L., Liu J., Yu X.* *In vitro* Study on the Degradation of Lithium-Doped Hydroxyapatite for Bone Tissue Engineering Scaffold // *Material. Sci. Eng. C*. 2016. V. 66. P. 185–192.
6. *Chen Y., Whetstone H.C., Lin A.C., Nadesan P., Wei Q.X., Poon R., Alman B.A.* Beta-Catenin Signaling Plays a Disparate Role in Different Phases of Fracture Repair: Implications For Therapy to Improve Bone Healing // *PLoS Med*. 2007. V. 4. P. 1216–1229.
7. *Drdlik D., Slama M., Hadraba H., Drdlikova K., Cihlar J.* Physical, Mechanical, and Biological Properties of Electrodeposited Lithium-Doped Calcium Phosphates // *Ceram. Int*. 2018. V. 44. № 3. P. 2884–2891.
8. *Kaygili O., Keser S., Ates T., Yakuphanoglu F.* Synthesis and Characterization of Lithium Calcium Phosphate Ceramics // *Ceram. Int*. 2013. V. 39. № 7. P. 7779–7785.
9. *Badran H., Yahia I.S., Hamdy M.S., Awwad N.S.* Lithium-Doped Hydroxyapatite Nano-Composites: Synthesis, Characterization, Gamma Attenuation Coefficient and Dielectric Properties // *Rad. Phys. Chem*. 2017. V. 130. P. 85–91.
10. *Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Иевлев В.М., Баринов С.М., Куцев С.В., Шибалева Т.В., Шворнева Л.И.* Влияние времени старения на свойства порошков в системе гидроксиапатит карбонат кальция // *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. № 2. С. 225–225.
11. *Meejoo S., Maneerprakorn W., Winotai P.* Phase and Thermal Stability of Nanocrystalline Hydroxyapatite Prepared via Microwave Heating // *Thermochim. Acta*. 2006. V. 447. № 1. P. 115–120.
12. *Лукин Е.С.* Современная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. III. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1996. № 7. С. 2–7.
13. *Беляков А.В., Лукин Е.С.* Физико-химические основы получения порошков твердых растворов и сложных оксидов // *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева*. 1987. № 146. С. 5–17.
14. *Zhang X., Mo F., Zhou L., Gong M.* Properties-Structure Relationship Research on LiCaPO₄:Eu²⁺ as Blue Phosphor for NUV LED Application // *J. Alloys Compd*. 2013. V. 575. P. 314–318.
15. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. Т. 392.
16. *Chen Z.F., Darvell B.W., Leung V.W.H.* Hydroxyapatite Solubility in Simple Inorganic Solutions // *Arch. Oral Biology*. 2004. V. 49. № 5. P. 359–367.
17. *Беляков А.В., Лукин Е.С., Попова Н.А., Гороженко Ю.Д., Мамаева Н.Б., Андрианов Н.Т.* О спекании высокодисперсных порошков // *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева*. 1988. № 153. С. 104–110.
18. *Mezahi F., Oudadesse H., Harabi A., Lucas-Girot A., Le Gal Y., Chaair H., Cathelineau G.* Dissolution Kinetic and Structural Behaviour of Natural Hydroxyapatite vs. Thermal Treatment: Comparison to Synthetic Hydroxyapatite // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2008. V. 95. № 1. P. 21–29.